Beiträge zur Kenntnis

der

komplexen anorganischen Säuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde.

Vorgelegt einer

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

ERNST BÖHM

aus Tarnowitz (Schlesien).

Basel

L. Reinhardt, Universitäts-Buchdruckerei

1895.

Beiträge zur Kenntnis

der

komplexen anorganischen Säuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde.

Vorgelegt einer

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Ernst Böhm

aus Tarnowitz (Schlesien).

Basel

L. Reinhardt, Universitäts-Buchdruckerei

1895.

Seinem teuren Vater

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Der Verfasser.

Ein Teil der vorliegenden Arbeit wurde bereits unter dem Titel »Über die Phosphorluteowolframsäure« von E. Böhm, mitgeteilt von F. Kehrmann, in der Zeitschrift für anorganische Chemie Bd. IV S. 138 veröffentlicht.

Ich fühle mich veranlasst, meinen hochverehrten Lehrern von der königl. technischen Hochschule zu Aachen Herrn Geheimrat A. Classen, sowie Herrn Dr. F. Kehrmann an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für den freundlichen Beistand, welchen sie mir bei Anfertigung meiner Arbeit geleistet haben.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0058

Wenn man die Litteratur der komplexen anorganischen Säuren von ihren Anfängen an überblickt, so wird man finden, dass kaum auf einem anderen Gebiet der chemischen Forschung ein so beständiger Wechsel, anfangs in der Erkenntnis der empirischen Zusammensetzung, später aber auch in der Frage nach der Struktur dieser Verbindungen, sich vollzogen hat, wie auf diesem. Nicht allein die Art der Darstellung dieser Körper, sondern des weiteren auch die analytischen Methoden, welche zur Erforschung ihrer Zusammensetzung angewendet wurden, weisen eine grosse Verschiedenheit auf, wenn man die Arbeiten der einzelnen Forscher mit einander vergleicht.

Von Berzelius an, welcher durch seine Beobachtung, dass Molybdänsäurehydrat beim Eintragen in Phosphorsäure sich gelb färbt,[1]) der erste war, der eine komplexe Säure in Händen gehabt, bis herab auf die neueste Zeit hat fast jeder, der mit diesen Verbindungen gearbeitet hat, eine besondere Methode der Darstellung sowohl wie der Analyse dieser Körper verfolgt, deren Ergebnisse je nach der Richtigkeit des angewendeten Verfahrens mehr oder weniger der Wahrheit näher kamen.

Die bis vor kurzem ausgeführten Untersuchungen[2]) über komplexe Säuren lassen es nämlich als besonders wünschens-

---

[1]) Journal für praktische Chemie 44, 291; siehe auch Berzelius: Lehrbuch der Chemie 1845 Bd. 3 Seite 1044.

[2]) Litteraturzusammenstellungen über die bisherigen Arbeiten finden sich: Zeitschrift für anorg. Chemie 1, 10, ferner 4, 275 speziell über Phosphormolybdänsäuren, ferner dieselbe Zeitschrift 1, 423.

wert erscheinen die analytischen Methoden so auszuarbeiten oder eventuell neue zu finden, dass die empirische Zusammensetzung und die darauf zu bauenden Schlüsse über die Konstitution dieser Körper sicherer, als es bisher möglich war, festgestellt werden können. Erst wenn die empirische Formel mit einem so hohen Grade von Sicherheit ermittelt ist, dass Zweifel an der Richtigkeit derselben nicht mehr möglich sind, kann man daran denken, sich über die Struktur dieser Körper ein Urteil zu bilden. Daher habe ich den Schwerpunkt meiner Arbeit in die möglichste Vervollkommnung der Analysen gelegt, um jeglichem Zweifel über die Zusammensetzung dieser Körper enthoben zu sein.

Von demselben Gesichtspunkte ausgehend, haben vor zwei Jahren F. Kehrmann und Freinkel eine Revision der wohl am meisten bekannten sog. Phosphorduodeciwolframsäure unternommen, und ist es ihnen in der That gelungen, unter Zuhilfenahme einer neuen Trennungs- und Bestimmungsmethode von Phosphorsäure und Wolframsäure ganz zuverlässige Resultate zu erhalten. Da nun diese Säure in ihrem Verhalten so grosse Ähnlichkeit mit der ebenfalls schon längere Zeit bekannten Phosphormolybdänsäure zeigt, welche von Debray[1]) zuerst eingehend untersucht worden ist, die Resultate der bisherigen Analysen sich aber mit einander im Widerspruch befinden, so konnte man auf Grund der gemachten Erfahrungen hoffen, auch die Frage nach der Zusammensetzung der Debrayschen Phosphormolybdänsäure endgültig zu entscheiden. Gelegentlich der Darstellung des hierzu notwendigen Materials habe ich die Bildung einer zweiten Phosphormolybdänsäure beobachtet. Da dieselbe mehrere charakteristische Eigenschaften besitzt, so habe ich den Bedingungen ihrer Bildungsweise nachgeforscht und auch des weiteren mehrere gut kristallisierende Salze dargestellt und analysiert, wobei mir eine neue Trennungs- und Bestimmungsmethode der Alkalien in den komplexen Salzen mit Hilfe organischer Basen wesentliche Dienste geleistet

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie 108, 256.

hat. Hierbei hat sich eine überraschende Ähnlichkeit mit der schon einige Zeit bekannten sog. Phosphorluteowolframsäure herausgestellt, für welche bei ihrer ersten Untersuchung[1] für das Verhältnis von $P_2O_5 : WO_3 = 1:16$ gefunden war. Allerdings war dieses erste Resultat durch spätere Analysen von Paul[2] wieder zweifelhaft geworden (letztere ergaben annähernd $P_2O_5 : WO_3 = 1:18$): um so mehr war eine Wiederholung dieser Analysen geboten, um Gewissheit über die Zusammensetzung dieser Säure zu bekommen. Die zu dem Zweck angestellten Analysen haben dargethan, dass die vermutete Analogie zwischen der neu entdeckten Phosphormolybdänsäure und der Phosphorluteowolframsäure thatsächlich besteht. Diese beiden Säuren verhalten sich nicht allein in ihrer Zusammensetzung, sondern auch in ihren Reaktionen ganz analog, so insbesondere bei ihrer Spaltung durch schwach alkalische Mittel.

Auch hier waren zuerst einige Widersprüche zu lösen. Kehrmann hatte nämlich bei seiner ersten Untersuchung der Phosphorluteowolframsäure gefunden, dass die durch Einwirkung von Alkalikarbonaten aus der Luteosäure neu erhaltene Salzreihe dasselbe Verhältnis von $P_2O_5 : WO_3$ zeigt, wie die Luteosäure selbst, während die Untersuchung der Phosphorduodeciwolframsäure durch Freinkel ergeben hatte, dass durch kohlensaure Alkalien eine Spaltung der Molekel stattfindet,[3]) indem aus $3\,RO.P_2O_5.24\,WO_3$ eine Salzreihe $7\,RO.P_2O_5.22\,WO_3$ neben freier Wolframsäure entsteht. Dieses Resultat erregte Zweifel an der Richtigkeit der erwähnten Beobachtung von Kehrmann. Ich habe deshalb nicht allein diese neu erhaltene Salzreihe nochmals analysiert, sondern auch den Vorgang der Einwirkung von Alkalikarbonaten auf die Luteosäure quantitativ verfolgt. Es ergab sich, dass auch hier thatsächlich eine Spaltung stattfindet unter Bildung einer phosphorsäurereicheren Verbindung neben freier Wolframsäure. Da die von mir untersuchte Phosphormolybdänsäure infolge ihres sonst gleichen Verhaltens mit

[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 20, 1865.

[2]) Zeitschrift für anorg. Chemie Bd. IV S. 138; siehe auch Berichte 24, 2326.

[3]) Berichte 24, 2526.

der Phosphorluteowolframsäure auch hierin ein mit letzterer analoges Spaltungsprodukt mit kohlensaurem Alkali erwarten liess, machte ich die diesbezüglichen Versuche, ohne indessen mit Bestimmtheit nachweisen zu können, dass die Spaltung in demselben Sinne verläuft. Die Analysen deuten zwar darauf hin, doch konnte es aus verschiedenen Gründen nicht gelingen, so präzise Resultate wie bei dem entsprechenden Spaltungsprodukt der Phosphorluteowolframsäure zu erhalten. Der Hauptgrund lag wohl darin, dass der erhaltene Spaltungskörper infolge seiner zu grossen Löslichkeit und Zersetzlichkeit sich nicht umkristallisieren liess, wodurch man des Hauptkriteriums für seine Reinheit verlustig ging. Sodann ist es sehr wahrscheinlich, dass keine einheitliche Verbindung vorlag, da das kohlensaure Alkali sofort weiter zersetzend auf die Phosphormolybdänsäure einwirkte unter Bildung noch anderer Spaltungsprodukte, welche sich dem ersten beimengten. Die komplexen Molybdänsäuren unterscheiden sich überhaupt von den entsprechenden Wolframsäuren durch eine viel geringere Stabilität, weshalb man sich ihr Verhalten namentlich Alkalien gegenüber wohl erklären kann.

Ueber die Phosphorduodecimolybdänsäure.

a) **Darstellung des Baryumsalzes.** In einen grossen Kolben wurden 300 cbcm starke Salpetersäure hineingebracht, mit dem doppelten Volumen destillierten Wassers verdünnt und darin 50 gr festes Dinatriumphosphat gelöst. Zu diesem Gemisch wurde eine Lösung von 200 gr kristallisiertem Ammoniummolybdat hinzugegossen, worauf sogleich ein gelbes, fein kristallinisches Pulver des Ammoniumsalzes der Phosphorduodecimolybdänsäure ausfiel.[1]) Die Mutterlauge wurde möglichst voll-

[1]) Dies Verfahren ist allen anderen vorzuziehen, wie die Erfahrung gelehrt hat. So empfiehlt es sich z. B. weniger, zu der Lösung von Ammoniummolybdat Salpetersäure hinzuzufügen und zuletzt erst das Natriumphosphat, weil sich die Flüssigkeit durch die Salpetersäure erwärmt und dadurch Molybdänsäurehydrate ausfallen können, welche sich in der überschüssigen Säure nicht mehr lösen.

standig davon abgegossen und der Niederschlag noch 4 Mal mit reinem Wasser, dem einige Tropfen Salpetersäure hinzugefügt wurden, dekantiert.

Um aus dem Ammonsalz die freie Säure zu gewinnen, wurde dasselbe im Kolben mit Königswasser versetzt und 2—3 Stunden auf dem Sandbade erhitzt, wodurch sämmtliches Ammoniak zerstört wurde. Zur Entfernung der überschüssigen Säuren wurde fast bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und die in geringer Menge abgeschiedene Molybdänsäure abfiltriert. Zum Filtrat wurde eine heisse, konzentrierte Lösung von Chlorbaryum hinzugegossen, wodurch sich das Baryumsalz der Phosphorduodecimolybdänsaure beim Erkalten der Flüssigkeit ausschied. Dasselbe wurde abgesaugt und so oft mit reinem Wasser ausgewaschen, bis keine Chlorreaktion mehr zu bemerken war.

b) **Analyse.** 6—8 gr dieses Salzes wurden im Platintiegel bei schwacher Rotglut bis zum konstanten Gewicht geglüht. Der Verlust ist gleich dem Kristallwasser. In den Tiegel wurde nun die etwa 4—5fache Menge kohlensaures Natronkali gebracht und darin geschmolzen, bis die Kohlensäure-Entwicklung beendet war. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten in einem Becherglase in Wasser gelöst, wobei sich das gebildete Baryumkarbonat als Niederschlag zu Boden setzte. Derselbe wurde durch 4maliges Dekantieren mit heissem Wasser ausgewaschen, wobei darauf geachtet wurde, dass der Niederschlag möglichst im Glase blieb. Da die Bestimmung des Baryums als Karbonat nicht genau genug ist, wurde der Niederschlag vom Filter mit verdünnter Salzsäure gelöst, zu der im Becherglase befindlichen Hauptmenge hineinfiltriert, zum Sieden erhitzt und mit Schwefelsäure gefällt. Der so entstandene Niederschlag von Baryumsulfat wurde im Platintiegel geglüht und sein Gewicht bestimmt. Das Filtrat des Baryumkarbonates, welches alle Phosphorsäure und Molybdänsäure enthielt, wurde auf ein passendes Volumen eingedampft, nach dem Abkühlen mit der dem zugesetzten kohlensauren Natronkali etwa äquivalenten Menge von festem Ammoniumsulfat versetzt, die Flüssigkeit stark ammoniakalisch

gemacht (ca. $^1/_3$ des Volums konz. NH_3) und unter Umrühren Magnesiamixtur tropfenweise zugesetzt, bis sämmtliche Phosphorsäure ausgefällt war. Nach 6stündigem Stehen wurde der Niederschlag abfiltriert, die Hauptmenge desselben noch im Becherglase gelassen und dieselbe zweimal mit Ammoniakwasser ausgewaschen. Der Niederschlag auf dem Filter wurde nun mit verdünnter Salzsäure gelöst und zu der im Becherglase befindlichen Menge hinzugefügt, bis alles gelöst war. Durch etwas Magnesiamixtur und Ammoniak wurde das Ammoniummagnesiumphosphat nochmals gefällt,[1]) nach 6stündigem Stehen abfiltriert, getrocknet, im Gebläse geglüht und die Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat bestimmt.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

I. 5,5335 gr wasserhaltiges Salz gaben 4,4290 gr wasserfreies Salz. Darin gefunden 0,7371 gr $BaSO_4$ und 0,2421 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,484113 gr BaO, 0,154886 gr P_2O_5 und 3,790 gr MO_3.

II. 7,6776 gr wasserhaltiges Salz gaben 6,1235 gr wasserfreies Salz. Darin gefunden 1,0232 gr $BaSO_4$ und 0,3340 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,672017 gr BaO, 0,213680 gr P_2O_5 und 5,237802 gr MO_3.

III. 8,4382 gr wasserhaltiges Salz gaben 6,6886 gr wasserfreies Salz. Darin gefunden 1,1151 gr $BaSO_4$ und 0,3690 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,732375 gr BaO, 0,236071 gr P_2O_5 und 5,720153 gr MO_3.

Hieraus ergeben sich folgende Verhältnisse:

Aus I. $1P_2O_5 : 24{,}11\,MO_3 : 2{,}898\,BaO$.
» II. $1P_2O_5 : 24{,}15\,MO_3 : 2{,}936\,BaO$.
» III. $1P_2O_5 : 23{,}88\,MO_3 : 2{,}87\,BaO$.

Wie die drei Analysen zeigen, ist das Baryumoxyd für die Formel $3BaO.P_2O_5.24MO_3$ stets zu niedrig gefunden; dies ist

[1]) Das 2malige Fällen der Phosphorsäure hat den Zweck, einerseits die beim ersten Mal möglicherweise mit ausgefällte Molybdänsäure und andererseits das infolge der Gegenwart von vielen Karbonaten mit ausgefallene Magnesiumkarbonat beim zweiten Male sicher zu entfernen.

nicht etwa einer mangelhaften Analyse, sondern dem Umstande zuzuschreiben, dass das Baryumsalz nicht rein erhalten werden kann. Wie aus seiner Darstellungsweise hervorgeht, ist dasselbe mit geringen Mengen der freien Phosphorduodecimolybdänsäure in isomorpher Mischung verbunden.[1])

c) **Darstellung der freien Säure.** Die freie Säure wurde erhalten wie bereits oben angegeben. Die Lösung derselben wurde nach Vertreiben des Königswassers bis zur Kristallhaut eingedampft, wobei nach dem Erkalten der grösste Teil der Säure auskristallisierte. Die Kristalle wurden abgesaugt, einmal mit wenig Wasser ausgewaschen und durch nochmaliges Umkristallisieren gereinigt.

Die Analysen der freien Säure ergaben folgende Resultate:

I. 7,1134 gr wasserhaltige Säure gaben 5;4045 gr wasserfreie Säure; darin gefunden 0,3360 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,214959 gr P_2O_5 und 5,189540 gr MO_3.

II. 6,7238 gr wasserhaltige Säure gaben 5,1572 gr wasserfreie Säure; darin gefunden 0,3180 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,203444 gr P_2O_5 und 4,953756 gr MO_3.

III. 7,8071 gr wasserhaltige Säure gaben 5,9726 gr wasserfreie Säure; darin gefunden 0,3700 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,236711 gr P_2O_5 und 5,735888 gr MO_3.

Danach berechnet sich das Verhältnis

I. $P_2O_5 : MO_3 = 1 : 23{,}8$.
II. $P_2O_5 : MO_3 = 1 : 24{,}0007$.
III. $P_2O_5 : MO_3 = 1 : 23{,}88$.

Es kann nach diesen Ergebnissen an der in der letzten Zeit besonders von Gibbs, Finkener und anderen aufgestellten Formel $3H_2O.P_2O_5.24MO_3$ + aqua nicht mehr gezweifelt werden.

Da es bekannt ist, dass die komplexen Säuren mit Alkaloiden und organischen Basen überhaupt meist unlösliche

[1]) Ganz ähnliche Verhältnisse finden bei den Kieselwolframsäuren statt, wie Marignac gezeigt hat.

Niederschläge erzeugen, letztere aber in ihrem Verhalten unterscheidende Merkmale für die einzelnen komplexen Säuren abgeben, so habe ich nicht nur mit den anorganischen, sondern auch mit einigen wichtigen organischen Basen die betreffenden Fällungsreaktionen angestellt, um die eben beschriebene Phosphorduodecimolybdänsäure in dieser Beziehung mit den anderen, später untersuchten Säuren vergleichen zu können. Diese Resultate finden sich am Schluss der Arbeit tabellarisch zusammengestellt.

Über die Luteosäuren.

Bei der Darstellung des oben beschriebenen Baryumsalzes bemerkte ich, nachdem aus der Lösung der freien Säure durch weiteres Zufügen von Baryumchlorid kein Niederschlag mehr erfolgte, eine noch intensive Gelbfärbung der Flüssigkeit, was mich auf den Gedanken brachte, dass noch eine andere komplexe Säure entstanden sei, deren Baryumsalz viel leichter löslich sein müsse wie das der Duodecisäure. Durch Hinzufügen von Salmiaklösung konnte nur ein geringer Niederschlag erhalten werden, trotzdem war das Filtrat noch deutlich gelb. Mit festem Salmiak jedoch fiel allmählich ein fein kristallinischer, gelber Niederschlag aus, welcher durch seine bedeutende Löslichkeit sich als Ammonsalz einer anderen von der Duodecisäure ganz verschiedenen komplexen Säure charakterisierte. Um dieses Salz analysenrein zu erhalten, wurde der Niederschlag abgesaugt und einmal mit wenig reinem Wasser nachgewaschen, wodurch der anhaftende Salmiak meist entfernt wurde. Sodann wurde das Salz in der gerade hinreichenden Menge lauwarmen Wassers gelöst (in der Wärme zersetzt sich das Salz) und im Vakuum über konz. Schwefelsäure zur Kristallisation gebracht. Die so erhaltenen Kristalle wurden nochmals von der Mutterlauge befreit und dienten jetzt als Analysenmaterial.

In dem Salze wurde zuerst nur das Verhältnis der beiden Säuren bestimmt. Eine abgewogene Menge desselben wurde

im Platintiegel bei schwacher Rotglut bis zu konstantem Gewicht geglüht, wobei alles Wasser und Ammoniak entwich und nur ein Gemenge der Säureanhydride zurückblieb, worin nach der vorhin beschriebenen Methode die Phosphorsäure als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt und durch Differenzberechnung das Verhältnis von $P_2O_5 : MO_3$ festgestellt wurde.

I. 1,6828 gr wasserhaltiges Salz gaben nach dem Glühen 1,4870 gr $P_2O_5 + MO_3$; darin gefunden 0,1195 gr $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0,076451 gr P_2O_5 und 1,410548 gr MO_3.

II. 4,1005 gr wasserhaltiges Salz gaben nach dem Glühen 3,6195 gr $P_2O_5 + MO_3$; darin gefunden 0,2952 gr $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0,188857 gr P_2O_5 und 3,430642 gr MO_3.

Hieraus folgt:

I. $P_2O_5 : MO_3 = 1 : 18,18$.

II. $P_2O_5 : MO_3 = 1 : 17,905$.

Das Ammoniak wurde mit Natronlauge destilliert, in Salzsäure von bekanntem Gehalt aufgefangen und unter Anwendung von Lakmus als Indikator titriert.

I. 2,0640 gr wasserhaltiges Salz gaben 0,0691 gr NH_3.

II. 1,3237 gr » » » 0,0451 gr NH_3.

Zieht man von dem Gesammtgewichtsverluste des geglühten Salzes das gefundene Ammoniak ab, so ergiebt sich das Kristallwasser.

Es berechnet sich für die Formel $3(NH_4)_2O.P_2O_5.18MO_3 + 14H_2O$ $NH_3 = 3,253\%$. Gefunden in

I. 3,34% NH_3

II. 3,40% NH_3.

Diese beiden Ammoniakbestimmungen lassen an Genauigkeit zu wünschen übrig, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass die Berechnungen auf wasserhaltiges Salz ausgeführt werden mussten und das zur Ammoniakbestimmung dienende Salz schon etwas verwittert war. Um jedoch mit grösserer Schärfe das Verhältnis von Basis zur Säure in dieser neuen Salzreihe bestimmen zu können, versuchte ich das Kaliumsalz darzustellen,

von dem Gedanken geleitet, dass die komplexen Säuren mit organischen Basen meist schwer- oder unlösliche Niederschläge erzeugten und dass sich mit Hilfe der unten beschriebenen Trennungsmethode von Basis und Säure das betreffende Alkali im Filtrat bestimmen lassen müsse. Bevor ich jedoch zur Beschreibung dieses Verfahrens übergehe, erscheint es mir notwendig, eine Beobachtung zu erwähnen, welche es ermöglichte, die neue Phosphormolybdänsäure, deren Gewinnung bisher nur einem Zufall zuzuschreiben war, jetzt in beliebig grossen Quantitäten darzustellen.

Dr. Kehrmann hatte gefunden, dass eine konzentrierte Lösung der bekannten Phosphorduodecimolybdänsäure, mit wenig freier Phosphorsäure versetzt, nach und nach die Fähigkeit verlor, mit Ammonsalz einen Niederschlag zu erzeugen, dass also die Duodecisäure sich umgewandelt haben müsse. Bei näherer Prüfung stellte es sich heraus, dass sich die zweite Phosphormolybdänsäure gebildet hatte. Es wurde eine grössere Menge von Duodecisäure in konz. wässriger Lösung mit der theoretisch berechneten Menge freier Phosphorsäure versetzt und längere Zeit sich selbst überlassen. Nach Verlauf von einigen Wochen zeigte es sich, dass auf Zusatz von Chlorkaliumlösung nur ein geringer Niederschlag erfolgte.

Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat mit festem Chlorkalium ausgesalzen. Das ausgefällte Salz wurde, nachdem die Mutterlauge entfernt war, in Wasser gelöst und nochmals mit festem Chlorkalium ausgesalzen. Danach wurde es abgesaugt, einmal mit reinem Wasser nachgewaschen und aus lauwarmer, konzentrierter Lösung zur Kristallisation gebracht. Die so gewonnenen Kristalle wurden noch zweimal mit Wasser nachgespült und dienten so als Analysenmaterial.[1])

Bei der schon erwähnten Prüfung komplexer Säuren einigen organischen Basen gegenüber hatte sich das Chinolin als am günstigsten für die analytischen Zwecke herausgestellt. In salz-

[1]) Man kann auch das Kaliumsalz aus dem Ammonsalz herstellen muss, hierbei aber das Aussalzen 3—4 Mal wiederholen.

saurer Lösung erzeugte das Chinolin mit dem Kaliumsalz dieser zweiten Phosphormolybdänsäure einen gelben, flockigen Niederschlag, welcher in reinem Wasser beim Kochen sich etwas zu lösen schien, jedoch sogleich ganz unlöslich wurde, sobald man dem Wasser einige Tropfen salzsaures Chinolin zugesetzt hatte. Der getrocknete Niederschlag wurde beim Erhitzen im Tiegel schwarz, indem sich das Chinolin zersetzte; beim weiteren Erhitzen verbrannte allmählich die gebildete Kohle, die Salzsäure war längst entwichen, so dass man nach etwa einstündigem Erhitzen nur noch ein Gemenge von Phosphorsäure und Molybdänsäure zurückbehielt, welches teilweise reduziert erschien und daher mit wenig Salpetersäure öfter oxydiert wurde, bis das Gewicht nicht mehr zunahm. Hierin wurde die Phosphorsäure allein durch Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali bestimmt, wobei die Molybdänsäure aus der Differenz berechnet werden kann.

Das Filtrat des Chinolinniederschlages, welch letzterer mit heissem Wasser, dem einige Tropfen salzsaures Chinolin zugesetzt worden waren, quantitativ ausgewaschen wurde, kam in die Platinschale und wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Es blieb ein Gemenge von Chlorkalium und salzsaurem Chinolin zurück; letzteres wurde beim Erwärmen auf dem Asbestteller vertrieben und das Chlorkalium mit der Wage bestimmt.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

I. 2,0589 gr wasserhaltiges Salz gaben 1,8989 gr wasserfreies Salz; darin gefunden 0,1408 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,090078 gr P_2O_5.

II. 2,1322 gr wasserhaltiges Salz gaben 1,9692 gr wasserfreies Salz; darin gefunden 0,1455 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,093085 gr P_2O_5.

III. 2,8692 gr wasserhaltiges Salz, entsprechend 2,6498 gr wasserfreiem Salz, gaben 0,1940 gr $Mg_2P_2O_7$ und 0,3970 gr KCl, entsprechend 0,124113 gr P_2O_5 und 0,2508 gr K_2O.

IV. 1,6698 gr wasserhaltiges Salz, entsprechend 1,5421 gr wasserfreiem Salz, gaben 0,1110 gr $Mg_2P_2O_7$ und 0,2300 gr KCl, entsprechend 0,071013 gr P_2O_5 und 0,1453 gr K_2O.

Hieraus ergeben sich folgende Prozente nach der Formel $3K_2O.\ P_2O_5.\ 18MO_3 + 14H_2O$:

Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
H_2O = 7,705%	7,77%	7,64%	—	—
K_2O = 9,37 %	—	—	9,46%	9,42%
P_2O_5 = 4,705%[1])	4,75%	4,73%	4,68%	4,61%.

Wie mir Dr. Kehrmann mitteilte, hat er beobachtet, dass aus der gelben Lösung, die auf Zusatz von Arsensäure zu salpetersaurer Ammoniummolybdatlösung entsteht, nach ca. 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur durch festes Chlorammonium grosse Quantitäten eines leicht löslichen, gelben Arsenomolybdates ausgesalzen werden. Dasselbe ist vermutlich mit einem von Pufahl[2]) aus seiner Arsenmolybdänsäure erhaltenen Ammonsalz $3(NH_4)_2O.\ As_2O_5.\ 18MO_3 + 14H_2O$ identisch.

Da ich nun für die von mir entdeckte Phosphormolybdänsäure resp. deren Ammon- und Kaliumsalz eine ganz analoge Zusammensetzung gefunden habe, so war es interessant, auch durch Analyse der Pufahl'schen Verbindung die vermutete Analogie sicher zu stellen. Ich habe daher das Ammonsalz, sowie das daraus durch Umsetzung mit Chlorkalium erhaltene Kaliumsalz nach der schon oben beschriebenen Methode analysiert. Die betr. Präparate wurden mir von Dr. Kehrmann übergeben. Von Pufahl[2]) wurde ein mit dem von mir analysierten Salz in allen sonstigen Eigenschaften ganz übereinstimmendes Kaliumsalz mit nur 1 K_2O analysiert: möglicherweise hat derselbe ein saures Salz in Händen gehabt.

Die folgenden Analysen beweisen in der That die vorausgesetzte Analogie vollkommen:

[1]) Die Berechnung von P_2O_5 bezieht sich auf das wasserfreie Salz.

[2]) Inaugural-Dissertation Leipzig 1888.

a) Kaliumsalz:

I. 1,2585 gr wasserhaltiges Salz gaben 1,1620 gr wasserfreies Salz.

II. 2,7733 gr wasserhaltiges Salz, entsprechend 2,5607 gr wasserfreiem Salz, gaben 0,3760 gr KCl, entsprechend 0,2376 gr K_2O.

III. 2,5485 gr wasserhaltiges Salz, entsprechend 2,3531 gr wasserfreiem Salz, gaben 0,3442 gr KCl, entsprechend 0,2175 gr K_2O.

b) Ammonsalz:

I. 2,8329 gr wasserhaltiges Salz gaben 0,0899 gr NH_3.

II. 3,5761 gr » » » 0,1143 gr NH_3.

Hieraus berechnet sich folgender Prozentgehalt von K_2O resp. NH_3.

a) Berechnet:[1]	Gefunden:		
	I.	II.	III.
$H_2O = 7{,}503\,\%$	7,67 %	—	—
$K_2O = 9{,}1\,\%$	—	9,28 %	9,24 %.

b) Berechnet:[2]	Gefunden:	
	I.	II.
$NH_3 = 3{,}164\,\%$	3,173 %	3,19 %.

Wie bereits in der Einleitung bemerkt, zeigte die von mir gefundene Phosphormolybdänsäure ($P_2O_5 : MO_3 = 1 : 18$) und die Pufahl'sche Arsenmolybdänsäure mit der von Kehrmann unter dem Namen Phosphorluteowolframsäure beschriebenen komplexen Säure eine auffallende Ähnlichkeit sowohl in den Kristallformen ihrer Salze, als auch in den Reaktionen Alkalien und organischen Basen gegenüber. Eine Analogie der Zusammensetzung dieser drei Säuren konnte nur vermutet werden, be-

[1] Die Kaliumbestimmungen beziehen sich auf wasserfreies Salz.

[2] Die Ammoniakbestimmungen beziehen sich auf wasserhaltiges Salz. Aus dem vom Pufahl'schen Salze abgesaugten Filtrate schied sich nach längerem Stehenlassen der Flüssigkeit eine beträchtliche Menge grosser, durchsichtiger, anscheinend hexagonaler Blätter von citronengelber Farbe aus, welche mit keiner bisher bekannten Arsenmolybdänverbindung identisch sind, und deren eingehende Untersuchung von anderer Seite unternommen werden wird.

durfte aber jedenfalls noch eines definitiven Beweises, da von Kehrmann noch das Verhältnis $P_2O_5:WO_3 = 1:16$ gefunden war.[1])

Wie bereits bemerkt, hatte stud. Paul auf Veranlassung von Dr. Kehrmann im hiesigen Laboratorium einige Analysen des Ammonsalzes ausgeführt, welche annähernd $P_2O_5:WO_3 = 1:18$ ergaben. Darüber waren jedoch schon fast zwei Jahre vergangen, und erschien es geboten, eine Revision der Analysen dieser Säure vorzunehmen, um ein endgültiges Urteil in dieser Frage zu fällen.

Zur Darstellung des Ammonsalzes wurden 200 gr käufliches Dinatriumwolframat in einem Kolben in Wasser gelöst, dasselbe zum Sieden erhitzt und 300 gr syrupdicke Phosphorsäure zugesetzt, worauf alsbald eine Gelbfärbung der Flüssigkeit eintrat. Nach ca. zweistündigem Kochen wurden nach und nach 30 cbcm starke Salpetersäure hinzugefügt und solange weitergekocht, bis auf Zusatz von Salmiak kein Niederschlag des Duodecisalzes mehr eintrat. Am Ende war die Lösung dunkelgrün, was von der Reduktion der Wolframsäure herrührte. Es wurde dann mit einigen Tropfen Bromwasser oxydiert, worauf die gelbe Farbe sogleich wieder auftrat. Das so entstandene Natriumsalz der Phosphorluteowolframsäure wurde nun mit festem Salmiak möglichst völlig ausgesalzen, wobei es sich schon teilweise in das betreffende Ammonsalz umsetzte. Die Mutterlauge wurde vom Niederschlage abgegossen, derselbe in Wasser gelöst, wiederum mit festem Salmiak ausgesalzen und dasselbe Verfahren noch dreimal wiederholt, bis man sicher sein konnte alles in Ammonsalz übergeführt zu haben. Das Salz wurde nun abgesaugt, mit wenig Wasser ausgewaschen, in der gerade hinreichenden Menge warmen Wassers gelöst und zur Kristallisation gebracht. Nach Beendigung derselben zeigten sich neben den bekannten Kristallen von Ammoniumphosphorluteowolframat noch in geringer Menge nadelförmige Kriställchen, welche vorläufig als Ammonsalz einer noch unbekannten Phosphorwolframsäure angesehen und daher von den

[1]) Berichte 20, 1805.

anderen getrennt wurden, was auch leicht zu bewerkstelligen war, da die nadelförmigen Kristalle bedeutend schwerer löslich waren als die des Luteowolframates.

Ich werde auf dieses nadelförmige Produkt weiter unten eingehen, da es mir später gelang, dasselbe in grösseren Mengen zu erhalten und zu analysieren.

Aus dem Ammonsalz wurde durch Kochen mit Königswasser die freie Säure dargestellt und durch Umkristallisieren gereinigt.

Das Kaliumsalz wurde in derselben Weise wie das Ammonsalz durch wiederholtes Aussalzen mit festem Chlorkalium und Umkristallisieren dargestellt.

a) Freie Säure.

I. 6,4374 gr wasserhaltige Saure gaben nach dem Glühen 5,4922 gr $P_2O_5 + WO_3$; darin gefunden 0,2833 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,181244 gr P_2O_5 und 5,310956 gr WO_3.

II. 8,5234 gr wasserhaltige Säure gaben nach dem Glühen 7,2662 gr $P_2O_5 + WO_3$: darin gefunden 0,3708 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,237223 gr P_2O_5 und 7,027977 gr WO_3.

Aus I berechnet sich $P_2O_5 : WO_3 = 1 : 17{,}94$,
» II » » $P_2O_5 : WO_3 = 1 : 18{,}13$.

Berechnet für $3H_2O.P_2O_5.18WO_3 + 38H_2O : H_2O =$ 14,60%.

Gefunden: aus I = 14,68%, aus II = 14,75% H_2O.

b) Kaliumsalz.

I. 2,8210 gr Salz verloren durch Glühen 0,1500 gr H_2O.

II. 1,9337 gr » » » » 0,0947 gr H_2O.

III. 4,0086 gr wasserhaltiges Salz, entsprechend 3,8123 gr wasserfreiem Salz, gaben 0,3715 gr KCl, entsprechend 0,2347 gr K_2O.

IV. 6,0679 gr wasserhaltiges Salz, entsprechend 5,7707 gr wasserfreiem Salz, gaben 0,5500 gr KCl, entsprechend

0,3475 gr K_2O. Ausserdem 5,3137 gr $P_2O_5 + WO_3$ (durch Glühen des Chinolinsalzes); darin gefunden 0,2720 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,174015 gr P_2O_5 und 5,139685 gr WO_3.

V. 5,0300 gr wasserhaltiges Salz gaben 0,2514 gr H_2O und 0,2383 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,152455 gr P_2O_5.

VI. 7,1183 gr wasserhaltiges Salz, entsprechend 4,7786 gr wasserfreiem Salz, gaben 0,6556 gr KCl, entsprechend 0,4143 gr K_2O.

Berechnet für $3K_2O.P_2O_5.18WO_3$.	Gefunden:			
	III.	IV.	V.	VI.
K_2O = 6,13 %	6,15 %	6,02 %	—	6,125 %
P_2O_5 = 3,09 %	—	3,01 %[1])	3,18 %	—
WO_3 = 90,78 %	—	89,06 %[1])	—	—

Berechnet für $3K_2O.P_2O_5.18WO_3 + 14H_2O$: H_2O = 5,19 %.

Gefunden: aus I. 5,31 %, aus II. 4,89 %, aus V. 5,0 % H_2O.

Die vorstehenden Analysen der freien Säure, sowie des Kaliumsalzes beweisen endgültig das Verhältnis von $P_2O_5:WO_3$ = 1:18.

Nach dem folgenden Verfahren gelang es, das oben erwähnte, in nadelförmigen Kriställchen auftretende Ammonsalz einer noch nicht beobachteten Phosphorwolframsäure in grösseren Mengen zu gewinnen, sodass dasselbe bequem analysiert werden konnte. Die Darstellung des Ammoniumphosphorluteowolframates wurde in der Weise modifiziert, dass die Lösung des wolframsauren Natriums, welches nebenbei noch ziemlich viel Natriumkarbonat enthielt, zunächst mit Salzsäure bis zur schwach sauren oder neutralen Reaktion versetzt und darauf erst Phosphorsäure zugethan wurde (wobei auf 400 gr Na_2WO_4 nur 150 gr H_3PO_4 kamen). Schon nach halbstündigem Kochen wurde ohne Zusatz von Salpetersäure mit festem Salmiak ausgesalzen, und es fand sich beim Umkristallisieren, dass neben dem bekannten Ammonphosphorluteosalz relativ

[1]) Aus Analyse IV berechnet sich $P_2O_5:WO_3$ = 1:18,06.

grosse Quantitäten des schon erwähnten, in konzentrisch gruppierten Nadeln kristallisierenden Ammonsalzes sich ausschieden. Erst aus der Mutterlauge dieser Kristalle konnte reines Luteosalz erhalten werden. Das neue Produkt unterschied sich vom Luteosalz darin, dass es viel schwerer in Wasser löslich, heller gelb gefärbt ist und eine ganz verschiedene Kristallform besitzt.

Dieses neue Salz wurde durch Auswaschen und Umkristallisieren zur Analyse gereinigt und durch dieselbe zuerst das Verhältnis von $P_2O_5 : WO_3$ ermittelt. Das Salz gab beim Erhitzen im Platintiegel alles H_2O und NH_3 ab und es hinterblieb ein Gemenge beider Säureanhydride, in welchem P_2O_5 direkt und WO_3 aus der Differenz bestimmt wurde. Später wurde auch der prozentische Ammoniakgehalt in diesem Salze durch Titration berechnet. Durch Kombination zweier Analysen wurde mit Sicherheit auch das Verhältnis von $P_2O_5 : NH_3$ und so die Zusammensetzung des ganzen Salzes ermittelt.

a) Berechnung des Verhältnisses von $P_2O_5 : WO_3$:

I. 4,2465 gr wasserhaltiges Salz gaben nach dem Glühen 3,8133 gr $P_2O_5 + WO_3$; darin gefunden 0,1980 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,126672 gr P_2O_5 und 3,686627 gr WO_3.

II. 6,1665 gr wasserhaltiges Salz gaben nach dem Glühen 5,5450 gr $P_2O_5 + WO_3$; darin gefunden 0,2842 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,181820 gr P_2O_5 und 5,363180 gr WO_3.

Aus I. berechnet sich $P_2O_5 : WO_3 = 1 : 17,82$.

» II. » » $P_2O_5 : WO_3 = 1 : 18,05$.

b) Ammoniakbestimmungen:

I. 3,0574 gr wasserhaltiges Salz gaben 0,0669 gr NH_3.

II. 2,6200 gr » » » 0,0569 gr NH_3.

Hieraus berechnet sich in Prozenten für die Formel $3(NH_4)_2O.P_2O_5.18WO_3 : NH_3 = 2,314\,\%$. Gefunden aus

I.	II.
2,375 %	2,358 %.

Die Berechnung der empirischen Formel ergab ohne Berücksichtigung des Kristallwassers $3(NH_4)_2O.P_2O_5.18WO_3$.

Die Analysen beweisen mithin, dass dieser neue Körper ein Isomeres des phosphorluteowolframsauren Ammons darstellt. Beide Körper sind jedoch durch ihre Kristallformen, sowie durch ihre physikalischen Eigenschaften streng von einander geschieden. Das neu gefundene Salz kristallisiert in kleinen, sechsseitigen Säulchen mit rhomboëdrischer Begrenzung an beiden Enden, während das bekannte Luteosalz in ganz abweichenden Formen des triklinen Systems kristallisiert. Die Löslichkeit beider Salze in Wasser ist auch sehr verschieden, wie schon oben bemerkt. Dass das nadelförmige Salz nicht etwa ein Umwandlungsprodukt von dem Luteosalz, sondern dass umgekehrt das Luteosalz das Endprodukt und das nadelförmige Salz ein Zwischenprodukt bei dessen Bildung ist, erhellt aus folgendem Versuche. Es wurde eine Quantität von dem phosphorluteowolframsauren Kali mit einem Zusatz von Dikaliumphosphat und ziemlich viel Phosphorsäure in wässriger Lösung mehrere Tage lang gekocht. Jeden Morgen zeigten sich, nachdem die Lösung über Nacht erkaltet war, die bekannten Kristalle des Luteosalzes, während von dem nadelförmigen Salz keine Spur zu entdecken war. Aus diesem Versuche geht mit Deutlichkeit hervor, dass die Luteosäure das Endprodukt bedeutet, welches sich bei der Reaktion von Wolframaten mit überschüssiger Phosphorsäure bildet, und dass dieselbe durch freie Phosphorsäure unverändert bleibt.

Die Spaltung der Luteosäuren durch Alkalien.

Wie bereits in der Einleitung bemerkt, erstreckt sich die Analogie der Phosphorluteowolfram- resp. Phosphorluteomolybdansäure auch auf ihr Verhalten schwach alkalischen Mitteln gegenüber. Kehrmann[1]) hatte gefunden, dass der Niederschlag, welcher entstand, wenn man zu phosphorluteowolframsaurem Kali doppelt kohlensaures Kali hinzufügte, dieselbe Zusammen-

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 20, 1805.

setzung besass, wie das Luteosalz selbst. Seitdem aber Freinkel[1]) nachgewiesen hatte, dass die Phosphorduodeciwolframsäure durch Alkalien gespalten werde und eine neue Salzreihe $7RO.P_2O_5.22WO_3$ entsteht, erregte die obige Mitteilung Kehrmann's Zweifel, und ich beschloss eine genaue Revision dieser Versuche vorzunehmen.

Es wurde in eine konzentrierte Lösung von phosphorluteowolframsaurem Ammon eine ebenfalls ziemlich konzentrierte Lösung von Ammonbikarbonat in kleinen Portionen hinzugefügt. Beim Mischen beider Flüssigkeiten entstand ein Aufbrausen durch die entweichende Kohlensäure und alsbald fiel ein weisser, fein kristallinischer Niederschlag aus. Durch weiteres Hinzufügen von Ammonbikarbonat entfärbte sich die Flussigkeit allmählich. Um den Endpunkt der Reaktion nicht zu überschreiten und etwa weitere Zersetzungen zu verhüten, wurde der Niederschlag abgesaugt, trotzdem die Lösung noch schwach gelb gefärbt erschien. Derselbe wurde durch Nachwaschen und Umkristallisieren gereinigt. Das so neu erhaltene Salz zeigte sich in kaltem Wasser fast unlöslich, in warmem leichter löslich. Wurde die Lösung über 80° erhitzt, so entwich Ammoniak und es bildete sich ein saures Salz. Beim Erkalten der ca. bei 70° gesattigten Lösung bildeten sich ziemlich grosse, farblose Kristalle.

Die Bestimmung des Verhältnisses von $P_2O_5:WO_3$ in denselben ergab folgende Resultate:

I. 5,2230 gr wasserhaltiges Salz gaben nach dem Glühen 4,6077 gr $P_2O_5 + WO_3$; darin gefunden 0,2535 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,162179 gr P_2O_5 und 4,445520 gr WO_3.

II. 6,3492 gr wasserhaltiges Salz gaben nach dem Glühen 5,6040 gr $P_2O_5 + WO_3$; darin gefunden 0,3033 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,194039 gr P_2O_5 und 5,409961 gr WO_3.

III. 7,4632 gr wasserhaltiges Salz gaben nach dem Glühen 6,5872 gr $P_2O_5 + WO_3$; darin gefunden 0,3583 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,229226 gr P_2O_5 und 6,357973 gr WO_3.

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 24, 2326.

Aus I. berechnet sich $P_2O_5 : WO_3 = 1 : 16{,}8$,
» II. » » $P_2O_5 : WO_3 = 1 : 17{,}06$,
» III. » » $P_2O_5 : WO_3 = 1 : 16{,}98$.

Das Ammoniak wurde mit titrierter Salzsäure bestimmt.

I. 2,4821 gr wasserhaltiges Salz gaben 0,0850 gr NH_3.
II. 2,5909 gr » » » 0,0964 gr NH_3.

Berechnet für die Formel	Gefunden:	
$10\,NH_3 . P_2O_5 . 17\,WO_3$:	I.	II.
$NH_3 = 4{,}005\,\%$	3,74 %	4,04 %.

Demnach entspricht das Salz der Formel $5\,(NH_4)_2O . P_2O_5 . 17\,WO_3$.

Das Verhältnis der Basis in diesem Salze zur Säure kann man am besten aus dem Kaliumsalz bestimmen. Dasselbe wird in ganz derselben Weise wie das Ammonsalz dargestellt, indem man vom phosphorluteowolframsauren Kalium ausgeht und dasselbe durch saures kohlensaures Kalium spaltet. Das Kaliumsalz wurde in Wasser gelöst und mit essigsaurem Chinolin[1]) gefällt. Der Niederschlag wurde mit heissem Wasser, dem einige Tropfen essigsaures Chinolin zugesetzt waren, ausgewaschen und das Filtrat in der Platinschale auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Jetzt erst wurde Salzsäure zugethan und so das essigsaure Kali in Chlorkalium verwandelt und letzteres gewogen.

I. 5,0350 gr wasserhaltiges Salz gaben 4,6310 gr wasserfreies Salz; darin gefunden 0,2343 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,149896 gr P_2O_5.

Ia. 3,8657 gr wasserhaltiges Salz, entsprechend 3,5555 gr wasserfreiem Salz, gaben 0,5818 gr KCl, entsprechend 0,3676 gr K_2O.

II. 5,1023 gr wasserhaltiges Salz gaben 4,7143 gr wasserfreies Salz; darin gefunden 0,2317 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,148232 gr P_2O_5.

[1]) Salzsaures Chinolin kann man hierzu nicht anwenden, weil die überschüssige Salzsäure das Salz zersetzt, worauf später noch näher eingegangen werden wird.

IIa. 3,6787 gr wasserhaltiges Salz, entsprechend 3,3990 gr wasserfreiem Salz, gaben 0,5584 gr KCl, entsprechend 0,3528 gr K_2O.

Aus Ia. wurde das Verhältnis von K_2O zur Säure direkt berechnet, indem für dieselbe das Verhältnis $P_2O_5 : WO_3 = 1:17$ als aus der Analyse des entsprechenden Ammonsalzes bestimmt angenommen wurde.

Es ergab sich mit grosser Genauigkeit $K_2O : P_2O_5 = 5:1$.

Berechnet für		Gefunden aus:		
$5K_2O.P_2O_5.17WO_3$	I.	Ia.	II.	IIa.
$K_2O = 10{,}32\,\%$	—	10,34 %	—	10,37 %
$P_2O_5 = 3{,}12\,\%$	3,24 %	—	3,14 %	—
Durch Glühverlust $H_2O = 8{,}02\,\%$	—	7,60 %	—	—

Die soeben beschriebenen Versuche und Analysen haben dargethan, dass die Alkalisalze der Phosphorluteowolframsäure durch saures kohlensaures Alkali gespalten werden, so zwar, dass von einer Molekel des komplexen Salzes eine Molekel Wolframsäure befreit wird, während zwei Molekel Basis addiert werden. Es entsteht nun die Frage hinsichtlich der Quantität der gebildeten Spaltungsprodukte. Bildet sich nur das soeben analysierte, schwer lösliche Salz ($P_2O_5 : WO_3 = 1:17$) oder noch nebenbei ein anderes komplexes Salz, welches in Lösung bleibt? Im ersteren Falle muss sich dann in der Flüssigkeit nur Wolframsäure vorfinden, im letzteren Falle aber muss sich neben der Wolframsäure auch noch Phosphorsäure nachweisen lassen.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, wurden zwei grössere Portionen des phosphorluteowolframsauren Ammons in konzentrierter, wässriger Lösung mit Ammonbikarbonatlösung bis zur vollständigen Entfärbung versetzt, rasch abgesaugt und mit wenig Wasser nachgewaschen. Das lufttrockene Salz wurde sodann gewogen, das Filtrat in der Platinschale zur Trockne eingedampft und die etwa vorhandene Phosphorsäure bestimmt.

I. 10,1430 gr $3(NH_4)_2O.P_2O_5.18WO_3$ gaben 9,1842 gr $5(NH_4)_2O.P_2O_5.17WO_3 = 90{,}54\,\%$.

Rückstand aus dem Filtrat geglüht: 1,0725 gr; darin gefunden 0,0319 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,020408 gr P_2O_5 und 1,052092 gr WO_3.

II. 11,0864 gr $3(NH_4)_2O.P_2O_5.18WO_3$ gaben 10,4172 gr $5(NH_4)_2O.P_2O_5.17WO_3 = 93,97\,\%$.

Rückstand aus dem Filtrat geglüht: 0,5573 gr; darin gefunden 0,0134 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,008573 gr P_2O_5 und 0,548727 gr WO_3.

Aus dem geglühten Rückstand des Filtrats berechnet sich das Verhältnis von $P_2O_5:WO_3$ wie folgt:

I. $P_2O_5:WO_3 = 1:31,56$.

II. $P_2O_5:WO_3 = 1:39,2$.

Dies sind Verhältnisse, wie sie in komplexen Säuren noch nie beobachtet wurden, und daher die Annahme, dass hier komplexe Verbindungen vorliegen, durchaus unwahrscheinlich ist. Die geringe Menge der im Filtrat vorhandenen Phosphorsäure rührt lediglich davon her, dass durch das Auswaschen des Niederschlages eine geringe Spur desselben in Lösung gegangen und so im Filtrat mit bestimmt worden ist.

Um daher den Fehler zu vermeiden, der durch das Auswaschen bedingt wird, und allein nur das Filtrat zu berücksichtigen, wurde eine erheblich grössere Menge des Luteosalzes in der angegebenen Weise durch Ammonbikarbonat gespalten, der Niederschlag abgesaugt, ohne abgewaschen zu werden, und im Filtrat die etwa vorhandene Phosphorsäure bestimmt.

24.9180 gr $3(NH_4)O.P_2O_5.18WO_3$ gaben 1,0460 gr geglühten Rückstand des Filtrats; darin gefunden 0,0017 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,001087 gr P_2O_5 und 1,044912 gr WO_3.

Aus dem Filtrat berechnet sich $P_2O_5:WO_3 = 1:588$.

Aus der Auffindung einer so geringen Spur von Phosphorsäure muss mit Notwendigkeit geschlossen werden, dass dieselbe durch die geringe Löslichkeit des Spaltungskörpers selbst bedingt ist. Es ist hiermit zur Genüge bewiesen, dass sämmtliche Phosphorsäure mit dem komplexen Spaltungskörper mit

ausfällt und das Filtrat nur die vom Luteosalz abgespaltene Wolframsäure enthält.

Wie schon weiter oben bemerkt, verhält sich Salzsäure der neuen Salzreihe ($P_2O_5 : WO_3 = 1 : 17$) gegenüber zersetzend, weshalb auch zur Bestimmung des Kaliums in demselben essigsaures, nicht salzsaures Chinolin angewendet wurde. Bei gewöhnlicher Temperatur sind diese Salze leicht in Chlorwasserstoffsäure farblos löslich, wahrscheinlich unter Bildung von sauren Salzen. Erwärmt man jedoch eine solche Lösung, so wird sie allmählich gelb unter Ausscheidung eines feinen, weissen Pulvers. Die Gelbfärbung rührt von dem betr. Luteosalz her, wie sich leicht zeigen lässt, der Niederschlag besteht aus Duodecisalz; letzteres ist im Verhältnis zum Ganzen gering. Es ist also hierdurch festgestellt, dass das aus dem Luteosalz durch Alkalien entstandene Spaltungsprodukt durch Salzsäure der Hauptsache nach in das betr. Luteosalz zurückverwandelt wird. Da durch diesen Prozess zwei Produkte entstehen, welche im Verhältnis weniger Phosphorsäure enthalten als der Ausgangskörper, so wurde geschlossen, dass in der Flüssigkeit noch freie Phosphorsäure enthalten sein müsse, was auch durch den Versuch bestätigt worden ist.

Um die Mengenverhältnisse der neu entstehenden Produkte zu bestimmen, wurden zwei Portionen des Salzes $5(NH_4)_2O . P_2O_5 . 17WO_3$ in der Kälte mit verdünnter Salzsäure versetzt, worauf sich das Salz leicht löste. Beim Erwärmen wurde die Lösung gelb, und es fiel ein weisses Pulver aus. Dasselbe wurde abfiltriert, die Hauptmenge des im Filtrat befindlichen Luteosalzes mit Salmiak ausgesalzen und der noch in Lösung befindliche Rest mit salzsaurem Chinolin gefällt. Beides vereinigt wurde im Platintiegel geglüht, bis nur ein Gemenge von $P_2O_5 + WO_3$ zurückblieb. Das Duodecisalz wurde ebenfalls nach dem Glühen als Gemenge von $P_2O_5 + WO_3$ bestimmt und gewogen. Die Phosphorsäure endlich wurde im Filtrat mit Magnesiamixtur gefällt.

I. 11,8757 gr $5(NH_4)_2O . P_2O_5 . 17WO_3$, entsprechend 10,4818 gr $P_2O_5 + WO_3$, gaben 0,4180 gr $P_2O_5 + WO_3$

als Duodecisalz, 9,8880 gr $P_2O_5 + WO_3$ als Luteosalz und 0,0370 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,023671 gr P_2O_5.

II. 11,3373 gr $5(NH_4)_2O . P_2O_5 . 17 WO_3$, entsprechend 10,0066 gr $P_2O_5 + WO_3$, gaben 0,3944 gr $P_2O_5 + WO_3$ als Duodecisalz, 9,4952 gr $P_2O_5 + WO_3$ als Luteosalz und 0,0358 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,022903 gr P_2O_5.

	Aus I. ergiebt sich:	Aus II. ergiebt sich:
1. Duodecisalz . . .	3,98 %	3,94 %
2. Luteosalz	94,34 %	94,89 %
3. freie Phosphorsäure	0,226 %	0,228 %
	98,546 %	99,058 %

Die auffallend genaue Uebereinstimmung beider Analysen zeigt, dass die Rückspaltung durch Salzsäure ziemlich unabhängig von den angewandten Versuchsbedingungen ist, so zwar, dass die neu entstehenden Produkte in einem nicht zufälligen, sondern offenbar gesetzmässigen Mengenverhältnis sich befinden.

Wie aus dem sonst gleichartigen Verhalten der Phosphorluteowolframsäure mit der neu gefundenen Phosphormolybdänsäure erwartet werden konnte, sollte sich diese letztere Säure bei der Spaltung mit doppelt kohlensaurem Alkali analog der ersteren verhalten. Es wurde zunächst das Kaliumsalz dieser Phosphormolybdänsäure mit Kaliumbikarbonat versetzt. Der so sich abscheidende Spaltungskörper wurde in relativ geringerer Menge erhalten als bei dem entsprechenden Wolframsalz, was sich aus der viel grösseren Löslichkeit der Molybdänverbindungen gegenüber den Wolframverbindungen erklären lässt. Durch Hinzufügen von Alkohol wurden grössere Quantitäten erzielt. Seiner leichten Löslichkeit in Wasser wegen wurde das Salz mit verdünntem Alkohol ausgewaschen. In einer Portion desselben wurde das Wasser und die Phosphorsäure, in einer anderen das Kalium nach der Chinolinmethode bestimmt, wobei wieder wegen seiner Zersetzlichkeit durch Salzsäure essigsaures Chinolin angewendet wurde.

I. 2,4535 gr wasserhaltiges Salz gaben nach dem Erhitzen 2,0745 gr wasserfreies Salz. Darin gefunden 0,1555 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,099483 gr P_2O_5.

II. 4,3393 gr wasserhaltiges Salz gaben nach dem Erhitzen 3,7940 gr wasserfreies Salz. Darin gefunden 0,2827 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,180860 gr P_2O_5.

III. 2,9292 gr wasserhaltiges Salz gaben nach dem Erhitzen 2,5840 gr wasserfreies Salz. Darin gefunden 0,1890 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,120915 gr P_2O_5.

IV. 1,6707 gr wasserhaltiges Salz, entsprechend 1,4348 gr wasserfreiem Salz, gaben 0,3445 gr KCl, entsprechend 0,2177 gr K_2O.

V. 2,3613 gr wasserhaltiges Salz, entsprechend 2,0276 gr wasserfreiem Salz, gaben 0,4783 gr KCl, entsprechend 0,3023 gr K_2O.

Berechnet für $5K_2O.P_2O_5.17MO_3$:		Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.	V.
P_2O_5 = 4,64 %	4,79 %	4,76 %	4,67 %	—	—
K_2O = 15,38 %	—	—	—	15,17 %	14,91 %.

Es wurde sodann auch das Ammonsalz des Spaltungskörpers in derselben Weise, wie eben beschrieben, dargestellt. Dasselbe ist noch leichter löslich wie das Kaliumsalz, weshalb viel Alkohol zugesetzt werden musste, um es aus seiner Lösung zu fällen. Nachdem es abgesaugt und mit absolutem Alkohol öfters ausgewaschen worden war, wurde einerseits nach dem Glühen des Salzes das Verhältnis von $P_2O_5 : MO_3$, andererseits der prozentische Ammoniakgehalt titrimetisch bestimmt.

I. 3,8741 gr wasserhaltiges Salz gaben nach dem Glühen 3,2128 gr $P_2O_5 + MO_3$; darin gefunden 0,2558 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,163651 gr P_2O_5 und 3,049149 gr MO_3.

II. 3,4187 gr wasserhaltiges Salz gaben nach dem Glühen 2,8441 gr $P_2O_5 + MO_3$; darin gefunden 0,2300 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,147145 gr P_2O_5 und 2,696955 gr MO_3.

III. 4,0664 gr wasserhaltiges Salz gaben nach dem Glühen 3,3733 gr $P_2O_5 + MO_3$; darin gefunden 0,2730 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,174654 gr P_2O_5 und 3,198646 gr MO_3.

IV. 3,8060 gr wasserhaltiges Salz gaben nach dem Glühen 3,1753 gr $P_2O_5 + MO_3$; darin gefunden 0,2785 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,178173 gr P_2O_5 und 2,997127 gr MO_3.

Aus I. berechnet sich $P_2O_5 : MO_3 = 1 : 18{,}36$,
» II. » » $P_2O_5 : MO_3 = 1 : 18{,}07$,
» III. » » $P_2O_5 : MO_3 = 1 : 18{,}05$.
» IV. » » $P_2O_5 : MO_3 = 1 : 16{,}58$.

V. 1,0732 gr wasserhaltiges Salz, entsprechend 0,9606 gr wasserfreiem Salz, gaben 0,0819 gr NH_3.

VI. 1,2792 gr wasserhaltiges Salz, entsprechend 1,1374 gr wasserfreiem Salz, gaben 0,0693 gr NH_3.

Berechnet für	Gefunden:	
$10\,NH_3 . P_2O_5 . 17\,MO_3$	V.	VI.
$NH_3 = 6{,}17\,\%$	8,52 %	6,093 %.

Durch obige Analysen, sowohl des Kalium- wie des Ammonsalzes dieses Spaltungskörpers, ist leider der Beweis für die vermutete Zusammensetzung $5\,RO . P_2O_5 . 17\,MO_3$ und dadurch auch für die Analogie mit der Phosphorluteowolframsäure nicht mit Sicherheit erbracht worden. Wenn man jedoch den Spaltungsvorgang genauer beobachtet, so findet man, dass derjenige Zeitpunkt, bis zu welchem sich nur der Körper $5\,RO . P_2O_5 . 17\,MO_3$ gebildet hat, mit Sicherheit gar nicht getroffen werden kann. Dies ergiebt sich aus der Natur dieser komplexen Molybdänverbindungen, welche selbst den schwächsten alkalischen Mitteln gegenüber sehr unbeständig sind. Ob der Prozess so verläuft, dass gleichzeitig neben einander verschiedene Spaltungsvorgänge eintreten, oder ob thatsächlich anfangs die Reihe $5\,RO . P_2O_5 . 17\,MO_3$ gebildet wird, welche aber gleich sich weiter zersetzt, dies zu konstatieren konnte mir nicht gelingen. Es kann jedoch mit ziemlicher Sicherheit geschlossen werden, was auch aus den Analysen hervorgeht, dass der Spaltungskörper nicht einheitlich, sondern durch geringe Mengen anderer Produkte verunreinigt war. Als Beweis hierfür möchte ich den Unterschied zwischen den drei ersten Analysen des Ammonsalzes mit der 4. einerseits als auch den zwischen der

5. und der 6. andererseits anführen. Die drei ersten Analysen und die 5. wurden mit ein und demselben Material ausgeführt, während die 4. und 6. Analyse mit einem Material, welches einer zweiten Darstellung dieses Körpers entstammte, gemacht wurden. In dem ersten Material war das Verhältnis von $P_2O_5 : MO_3 = 1 : 18$ ungefähr, in dem zweiten Material dagegen wie 1 : 16,6; ebenso differieren die Ammoniakprozente auch bedeutend: 8,52% und 6,09%. Dies deutet darauf hin, dass der Niederschlag bei der zweiten Darstellung in einer anderen Reaktionsphase abgesaugt worden war als bei der ersten. Denn, obgleich dieselben Versuchsbedingungen in beiden Fällen obwalteten, sind zwei von einander verschiedene Salzgemische erhalten worden.

Dass thatsächlich eine fortwährend weiterschreitende Zersetzung der eben gebildeten Spaltungskörper stattfindet, lehrt schon der Augenschein. Denn während das zuerst ausgefallene fein kristallinische Pulver schwefelgelb erschien, wurde das durch weiteres Hinzufügen von doppelt kohlensaurem Alkali sich abscheidende Salz immer heller, bis es schliesslich rein weiss wurde, trotzdem noch unzersetztes Phosphorluteomolybdänsalz in Lösung war, was aus der intensiv gelben Färbung der Flüssigkeit geschlossen werden musste. Infolge der leichten Zersetzbarkeit dieser komplexen Molybdänverbindung also konnte die Frage nach der Analogie mit der entsprechenden Wolframverbindung noch nicht definitiv gelöst werden.

Die bereits mehrfach betonte Analogie der von mir untersuchten drei Luteosalzreihen geht aber sehr scharf aus der folgenden tabellarischen Uebersicht ihrer Reaktionen gegenüber verschiedenen organischen Basen hervor. Ebenso deutlich zeigt sich der gemeinsame Unterschied der Reihen mit $18 RO_3$ gegenüber denjenigen mit $24 RO_3$, welche unter einander wiederum völlige Analogie gegenüber verschiedenen Basen zeigen.

Verhalten der Phosphorluteomolybdänsäure gegen einige Salze von Schwermetallen.[1])

$HgNO_3$	Gelber, schwer pulveriger Niederschlag, in der Kälte ganz unlöslich.
$HgCl_2$	Keine Fällung.
$CuSO_4$	Keine Fällung.
$AgNO_3$	Gelber, flockiger Niederschlag, in reinem Wasser löslich. Setzt man etwas Salpetersäure hinzu, so löst sich der Niederschlag sofort auf, wahrscheinlich unter Bildung eines sauren Silbersalzes.
$Pb(NO_3)_2$	Kein Niederschlag; allmählich weisse Fällung eines Zersetzungsproduktes (kein Bleisalz der Phosphormolybdänsäure).
$CdSO_4$	Keine Fällung.
Tl_2SO_4	Dunkelgelber, kristallinischer Niederschlag, in heissem Wasser löslich.
$SbCl_3$	Keine Fällung; wirkt reduzierend auf die Molybdänsäure ein, es tritt Blaufärbung ein unter Bildung von $SbCl_5$.
$UrO_2(NO_3)_2$	Keine Fällung.
$SnCl_2$	Keine Fällung; wirkt reduzierend auf die Molybdänsäure ein unter Blaufärbung der Flüssigkeit. Bildung von $SnCl_4$.
$SnCl_4$	Keine Fällung.

[1]) Es wurde hierzu das Ammonsalz der Phosphorluteomolybdänsäure verwendet und zwar in konzentrierter Lösung, um auch relativ leicht lösliche Niederschläge zu erhalten.

Tabellarische Uebersicht

über das Verhalten der komplexen Säuren gegenüber einigen anorganischen und organischen Basen in saurer Lösung.

I. Duodecisäuren ($P_2O_5 : 24 RO_3$).

Reagentien	a) Phosphorduodeciwolframsäure	b) Phosphorduodecimolybdänsäure
Na Cl	Keine Fällung; Natriumsalz leicht löslich.	Keine Fällung.
K Cl	Weisser, pulveriger, fast unlöslicher Niederschlag.	Gelber, schwer löslicher Niederschlag.
NH_4 Cl	Weisser, pulveriger Niederschlag, unlöslich.	Gelber Niederschlag; fast unlöslich.
Ba Cl_2	Nur in sehr konzentrierter Lösung Kristalle des Ba-Salzes, in Wasser leicht löslich.	Leicht löslich; lässt sich durch Ba Cl_2 aussalzen.
Monomethylamin	Rein weisser, pulveriger Niederschlag, der sich genau so verhält wie das Ammonsalz.	Gelber, unlöslicher Niederschlag, ganz wie das Ammonsalz.
Dimethylamin	Rein weisser Niederschlag, etwas löslicher wie das Monomethylaminsalz.	Gelber, unlöslicher Niederschlag entsprechend dem Kaliumsalz.
Pyridin	Weisser, an Chlorsilber erinnernder Niederschlag, in der Kälte unlöslich, erhitzt wenig löslich.	Gelber, flockiger Niederschlag; in der Kälte fast unlöslich, erhitzt etwas löslich.
Anilin [1]	Zuerst öliger, dann kristallinisch erstarrender, weisser Niederschlag; in der Kälte fast unlöslich, erhitzt leicht löslich.	In verdünnter Lösung kein Niederschlag; in konzentrierter Lösung gelbe, kristallinisch erstarrende Oeltröpfchen, die in heissem Wasser unter Blaufärbung der Flüssigkeit löslich sind.
Paratoluidin	Erst öliger, beim Erwärmen kristallinisch werdender Niederschlag; in heissem Wasser löslich.	
Chinolin	Flockiger, schwach gelblicher Niederschlag, in kaltem u. heissem Wasser absolut unlöslich.	Gelber, flockiger Niederschlag; ganz unlöslich.
β Naphtylamin [2]	Oeliger, beim Erwärmen kristallinisch werdender, schwer löslicher, rötlichbrauner Niederschlag.	

[1] Die drei hier untersuchten primären aromatischen Monamine erzeugen mit der Phosphorduodeciwolframsäure Niederschläge, die zuerst ölig ausfallen, beim Erwärmen kristallinisch werden, und im heissen Wasser löslich sind, während alle anderen organischen Basen fast oder ganz unlösliche Niederschläge geben.

[2] Die organischen Basen wurden als Chlorhydrate angewandt.

II. Luteosäuren ($R_2O_5 : 18\,RO_3$).

Reagentien	a) Phosphorluteowolframsäure	b) Phosphorluteomolybdänsäure	c) Arsenluteomolybdänsäure
Na Cl	Keine Fällung. Das Na-Salz ist in kaltem und heissem Wasser leicht löslich.	Keine Fällung.	Keine Fällung.
K Cl	Keine Fällung. Das K-Salz verhält sich analog dem Na-Salz. Ist aber etwas schwerer löslich.	Das K-Salz ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem leicht löslich.	K-Salz leichter löslich wie die entsprechende Phosphorverbindung.
NH_4 Cl	Keine Fällung; das Ammonsalz ist etwas schwerer löslich wie das Natriumsalz.	Das Ammonsalz ist noch leichter löslich wie das Kaliumsalz.	Ammonsalz äusserst leicht löslich.
Ba Cl_2	In verdünnter Lösung keine Fällung, in konzentrierter schuppiger Niederschlag des Ba-Salzes, in reinem Wasser leicht löslich.	Kein Niederschlag; lässt sich durch Ba Cl_2 nicht aussalzen.	Kein Niederschlag. Ba-Salz sehr leicht löslich.
Monomethylamin	Kein Niederschlag.	Kein Niederschlag.	Kein Niederschlag.
Dimethylamin	dto.	dto.	dto.
Pyridin	Gelblicher, flockiger Niederschlag, in reinem Wasser leicht löslich, auf Zusatz von salzsaurem Pyridin jedoch unlöslich.	Gelber Niederschlag, in heissem Wasser löslich.	Gelber, flockiger Niederschlag, in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich.
Chinolin	Gelblich-weisser, flockiger Niederschlag, in reinem Wasser wie bei Zusatz von salzsaurem Chinolin ganz unlöslich.	Gelber, flockiger, ganz unlöslicher Niederschlag.	Gelber, flockiger Niederschlag, in kaltem wie in heissem Wasser fast unlöslich.
Anilin	Gelblicher Niederschlag, löst sich beim Erwärmen auf. (Im Gegensatz zum entsprechenden Molybdänsalz ist dieses beständig.)	Aus ziemlich konzentrierter Lösung gelbe, schuppenförmige Blättchen, die sich beim Erhitzen mit blauer Farbe auflösen.	Gelber, öliger, bald flockig werdender Niederschlag, der unter teilweiser Reduktion der Molybdänsäure dunkelblau wird.
Paratoluidin	Oeliger Niederschlag, beim Kochen löslich: beim Erkalten scheiden sich feine Nädelchen aus		Grünlichgelber, öliger, kristallinisch erstarrender Niederschlag, der durch Reduktion dunkelblau wird.
β Naphtylamin	Oeliger Niederschlag, der beim Erhitzen pulverig wird, unlöslich.		

NB. Sämmtliche organische Basen wurden als Chlorhydrate angewandt.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Die von Debray zuerst in freiem Zustand erhaltene Phosphormolybdänsäure hat die Formel $3H_2O.P_2O_5.24MO_3 + aqua$.
2. Das in gleicher Weise wie das entsprechende Salz der Phosphorduodeciwolframsäure erhaltene Baryumsalz ist nicht wie dieses von normaler Zusammensetzung, sondern erweist sich durch einen geringeren Basisgehalt als isomorphes Gemisch des Baryumsalzes mit der freien Säure.
3. Die im Laufe der Arbeit entdeckte Phosphormolybdänsäure entspricht in ihrer Zusammensetzung, ihren Eigenschaften und Reaktionen der schon bekannten Phosphorluteowolframsäure. Für letztere wurde die Formel $3H_2O.P_2O_5.18WO_3 + 38$ aqua definitiv festgestellt.
4. Beide Säuren stellen sich der von Pufahl untersuchten Arsenmolybdänsäure durchaus an die Seite, was durch Analysen des Kalium- und Ammonsalzes der betr. Arsenverbindung bestätigt wurde.
5. Die vollkommene Analogie zwischen der Phosphorluteowolframsäure mit der entsprechenden Molybdänverbindung zeigte sich auch in der durch Alkalibicarbonat bewirkten Spaltung beider Säuren. Insbesondere hat sich ergeben, dass die durch Spaltung entstandenen neuen Salzreihen der allgemeinen Formel $5RO.P_2O_5.17RO_3 + aqua$ entsprechen.
6. Durch Salzsäure wird die Reihe $5RO.P_2O_5.17WO_3$ der Hauptsache nach in das betreffende Luteosalz zurückgespalten; ausserdem bilden sich geringe Mengen Duodeci-

salz neben freier Phosphorsäure. Die einzelnen Produkte wurden quantitativ bestimmt.

7. Schliesslich wurden die Reaktionen der zwei Duodecisäuren und der drei Luteosäuren gegenüber anorganischen und organischen Basen tabellarisch zusammengestellt, woraus besonders deutlich die Zusammengehörigkeit der zwei Duodeciverbindungen einerseits und der drei Luteoverbindungen andrerseits in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften hervorgeht.